

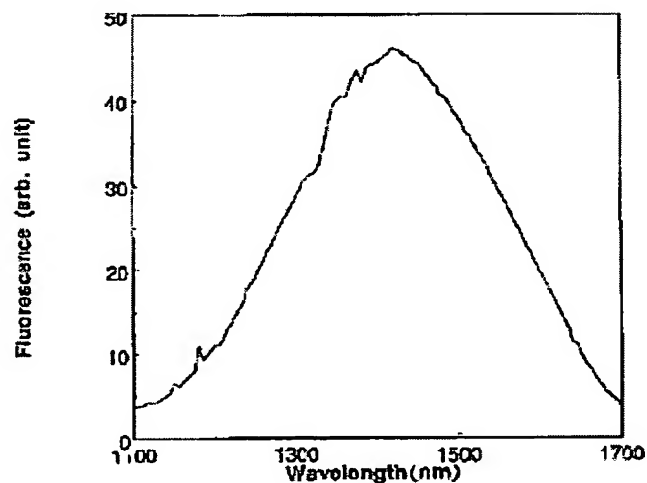
**LASER BEAM OR LIGHT AMPLIFYING GLASS COMPOSITION**

**Patent number:** JP6296058  
**Publication date:** 1994-10-21  
**Inventor:** NISHI TOSHIHIRO; OISHI YASUTAKE; SHIMIZU MAKOTO; SAKAMOTO TADASHI; SUDO SHOICHI  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE  
**Classification:**  
- international: H01S3/17; C03C4/00  
- european:  
**Application number:** JP19930081900 19930408  
**Priority number(s):** JP19930081900 19930408

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP6296058**

**PURPOSE:**To provide a glass composition which is applicable to a laser oscillator or an optical amplifier having a laser oscillation function or an optical amplification function over a very wide wavelength range of light or a laser beam whose center wavelength is important to an optical communications wavelength range. **CONSTITUTION:**The composition contains 5 to 60mol% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cr. When Cr ions are contained in glass whose main component is aluminum oxide, fluorescence is intense in a wide wavelength band of 1.1 to 1.7 $\mu\text{m}$ . Light emission spectrum is shown in the figure when glass of certain composition is excited by a YAG laser of 1.06 $\mu\text{m}$ .



---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-296058

(43) 公開日 平成6年(1994)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 S 3/17		8934-4M		
C 0 3 C 4/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-81900

(22) 出願日 平成5年(1993)4月8日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 西 俊弘

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 大石 泰丈

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 清水 誠

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 秋田 収喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザまたは光増幅用ガラス組成物

(57) 【要約】

【目的】 レーザ発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、且つ、その中心波長が、光通信波長領域にとって重要な $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ にあるようなレーザあるいは光増幅器に使用できるガラス組成物を得る。

【構成】  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を $5 \sim 60 \text{ mol}\%$ 含有し、かつ、Crを含んでいることを特徴とするレーザまたは光増幅用ガラス組成物。つまり、遷移金属イオンを活性イオンとするガラスの発光作用を検討していたところ、酸化アルミを主たる組成とするガラスにCrイオンを含有させた場合、 $1.1 \sim 1.7 \mu\text{m}$ の範囲の広い波長帯域で強い蛍光が存在することを見出した。図1に一実施例のガラス組成物における $1.06 \mu\text{m}$ のYAGレーザで励起したときの発光スペクトルを示す。

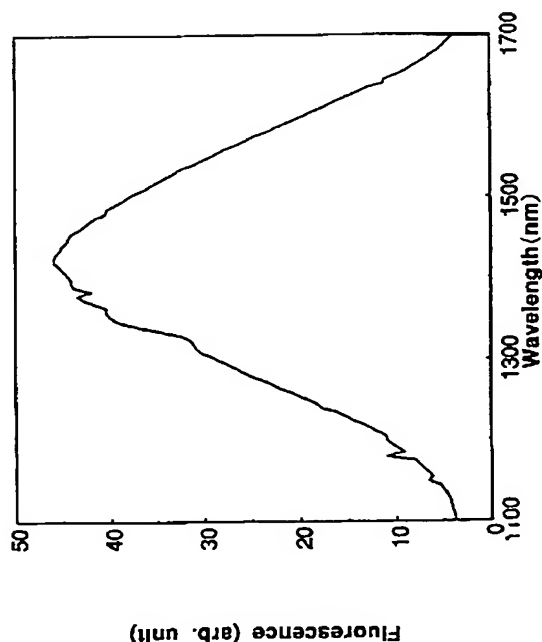


図1

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Al_2O_3$ を5～60mol%含有し、かつ、Crを含んでいることを特徴とするレーザまたは光増幅用ガラス組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光計測、光加工、光通信等に使用されるレーザあるいは光増幅作用を示すガラス組成物を提供することにある。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス中に含まれるイオンの誘導放出を利用したガラスレーザあるいは光増幅器としては、従来、イオンとして希土類元素を用いたものがよく知られている。例えば、 $Nd^{3+}$ イオンをドープした $1.06\mu m$ を中心としたガラスレーザあるいは増幅器がある。これらのガラスは、レーザ核融合に用いられるような、大出力光源として用いられている。また、最近、光通信波長域においても $Er^{3+}$ イオンあるいは $Pr^{3+}$ イオンを活性中心とする $1.55\mu m$ あるいは $1.3\mu m$ を中心とする光ファイバ型の光増幅器が発表されている(N.T.T.R. & D., Vol. 41, No. 3, pp. 295-306 (1992))。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、いずれの活性イオンもマトリクスとの相互作用の小さい4f軌道電子の輻射遷移を用いているために、本質的にレーザ発振あるいは増幅可能な波長範囲が狭いという問題があった。

【0004】本発明は、前記問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、レーザ発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、且つ、その中心波長が、光通信波長領域にとって重要な $1.3\sim 1.5\mu m$ にあるようなレーザあるいは光増幅器に使用できるガラス組成物を提供することにある。

【0005】本発明の前記並びに、その他の目的及び新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、遷移金属イオンを活性イオンとするガラスの発光作用を検討していたところ、酸化アルミニウムを主たる組成とするガラスにCrイオンを含有させた場合、 $1.1\sim 1.7\mu m$ の範囲の広い波長帯域で強い蛍光が存在することを見出した。図1に試料番号14のガラス組成物における $1.06\mu m$ のYAGレーザで励起したときの発光スペクトルを示す。

【0007】以下、さらに本発明を詳細に説明する。本発明の最も基本的なガラス組成は、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を5～60mol%含有するガラスマトリクスにCrイオンを含有する。

【0008】酸化アルミニウムの含有量が5モル%より少なくなると、近赤外領域の蛍光強度が低下する等の問

2

題を生じる。Crイオンの含有量は重量基準で $10\sim 20000ppm$ 、好ましくは $1000ppm\sim 2000ppm$ である。Crイオンの含有量がこの範囲より少ないとその添加効果が少なく、一方、前記範囲を超えても格別の利点は得られない。

【0009】本発明の基本的ガラス組成は、ガラス形成能力のあるガラス組成、 $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ が全く含まれていないことである。ただし、ガラス安定化のため、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO_2$ を $0\sim 20$ モル%好ましくは $4\sim 10$ 含まれることである。すなわち、モル%で、

【 $SiO_2 + GeO_2 + SnO_2$ 】： $0\sim 20$ モル%、好ましくは $4\sim 10$ モル%

であるガラス組成物である。ここで、記号〔 〕はその中に記載された成分全体(total)のモル%を表す。

【0010】この他のガラス組成は、主に酸化アルミニウムガラスの安定化に寄与するガラス成分である、1価、2価、3価、4価、5価の酸化物である。すなわち、モル%で、

【 $Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O$ 】： $0\sim 80$ 、好ましくは $20\sim 65$

【 $BeO + MgO + CaO + SrO + BaO$ 】： $0\sim 80$ 、好ましくは $30\sim 60$

【 $Sc_2O_3 + Y_2O_3 + La_2O_3 + Bi_2O_3$ 】： $0\sim 50$ 、好ましくは $2\sim 35$

【 $TiO_2 + ZrO_2$ 】： $0\sim 70$ 、好ましくは $40\sim 65$

【 $ZnO + CdO + PbO$ 】： $0\sim 70$ 、好ましくは $1\sim 65$

【 $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 】： $0\sim 40$ 、好ましくは $5\sim 35$

で表されるガラス組成物である。これらのガラス組成物は、大きく分けて4つのグループに分けられる。

【0011】第1番目のグループは、 $Al_2O_3$ とCaOとを主成分とするガラス組成物である。これは、AlイオンとCaイオンとでガラス網目構造を形成したものである。これを基本組成としてCaOの一部を他の2価のイオンに置換したり、1価、3価、5価のイオンを適量加えることにより、さらに、安定なガラスを形成したり、ガラス転移温度、融点等の熱特性を調整したりできる。また、 $Al_2O_3$ の一部を他の3価のイオンに置換することにより、ガラスの安定性のみならず、熱特性を大幅に変化させることができる。

【0012】第2番目のグループは、酸化アルミニウムと酸化チタンとからなるガラス組成物である。このガラスの組成的特徴は、CaOを含まなくともアルミニウムガラスを形成できることにある。この場合も、第1番目のグループと同様に他の1価、2価、3価、4価、5価のイオンで一部組成を置換してガラスをさらに安定化したり、熱特性を制御したりできる。

【0013】第3番目のグループは、酸化アルミニウムとCdOあるいはPbOとからなるガラス組成物である。このガラスの組成的特徴は、第2番目のグループと同様に

3

CaOを含まなくともアルミニウムガラスを形成できることにある。この場合も、第1番目のグループと同様に他の1価、2価、3価、4価、5価のイオンで一部組成を置換してガラスをさらに安定化したり、熱特性を制御したりできる。

【0014】第4番目のグループは、酸化アルミニウムと酸化ニオブあるいは酸化タンタルからなるガラス組成物である。このガラスの組成的特徴も、第2番目のグループと同様にCaOを含まなくともアルミニウムガラスを形成できることにある。この場合も、第1番目のグループと同様に他の1価、2価、3価、4価、5価のイオンで一部組成を置換してガラスをさらに安定化したり、熱特性を制御したりできる。

【0015】以上、説明したガラス組成物にCrイオンをドーブした試料は、いずれも図1と同様な蛍光スペクトルを示し、且つ、YAGレーザ励起により、1.2~1.7 $\mu$ mの間の波長領域においてレーザ発振を確認できた。この時のCrイオン濃度は、10ppm以上なら効率の多少はあるものの、全てレーザ特性を有した。

【0016】これらガラス中のCrイオンの状態については、現在のところ明確な結論は出ていないが、CrイオンドーブYAG結晶の結果から類推して、蛍光特性に関与するのはCr<sup>4+</sup>四面体4配位構造であろうと考えられる。

【0017】ガラス合成条件は、ガラス組成により異ってくるが、大気中、不活性雰囲気(アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス)、酸素雰囲気、還元雰囲気(水素ガス、一酸化炭素と二酸化炭素との混合ガス)等を試し、全ての条件で程度の差はあれ1.1~1.7 $\mu$ mの発光スペクトルを確認できた。また、キャスト条件もガラス組成により異なるが、一般的にガラス転移温度付近に予熱したモールドにガラス融液を流しだし、必要があればさらに上から別のモールドで押え、ガラスを形成した。

【0018】以上、説明したガラス組成物は、バルク状で、もちろんレーザあるいは光増幅作用を示すが、さらに、コア部を中心とした領域にCrイオンをドーブした光導波路あるいは光ファイバにおいても同様の作用を示した。その作製法としては、これまで知られた方法が適用でき、例えば、光ファイバを作製するには、ロッドイ

4

ンチューブ法あるいは石英チューブ中に本発明ガラス組成物を入れ、線引きする方法等が適用できた。

【0019】

【作用】本発明のガラス組成物によれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5~60mol%含有し、かつ、Crを含んでいるので、レーザ発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、且つ、その中心波長が、光通信波長領域にとって重要な1.3~1.5 $\mu$ mにあるようなレーザあるいは光増幅器が得られる。

【0020】

【実施例】

(ガラス組成物の製造) ガラス組成表1~表5のガラス組成物(モル%基準)を、以下の手順で合成した。各ガラス組成の原料である炭酸塩あるいは酸化物を所定の量、白金製の坩堝に入れ、最高温度1500℃、60分で熔融合成した。

【0021】(ガラス組成物の特性試験) ガラス組成表1の試料番号14のガラス組成物を直径2mm、長さ20mmに切断研磨し、中心波長1.4 $\mu$ mの狭帯域フィルタを備えたレーザ共振器内に固定した。片側より1.06 $\mu$ m YAGレーザ光を200mW入射したところ、100 $\mu$ Wの出力が得られた。この時の発振波長は1.41 $\mu$ m、線幅は0.01 $\mu$ m以下であった。この様に、試料番号14のガラス組成物は、レーザあるいは光増幅用マトリクスとして有用であることが証明できた。

【0022】この他にガラス組成表1~表5に掲載したガラス組成物に対しても、前記したのと同様の方法により、レーザ発振を確認できた。

【0023】前記試料番号14のガラス組成物のCr含有量を変化させた場合の試料特性試験の結果を表6に示す。

【0024】本発明のガラス組成物を用いることにより、前記全てのガラス組成でCrイオンを活性中心とするレーザあるいは光増幅器が構成できる。

【0025】以上、本発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において、種々変更可能であることは言うまでもない。

【0026】

【表1】

ガラス組成表. 1

試料番号	9	10	11	12	13	14	15	16
分子式								
Li <sub>2</sub> O								
Na <sub>2</sub> O								
K <sub>2</sub> O								
Rb <sub>2</sub> O								
Cs <sub>2</sub> O								
BeO	9.98	23.06	37.13	47.31				
MgO						8.32	8.36	
CaO	45.98	43.7	33.12	23.74	57.66	59.05	57.93	59.3
SrO	4.82	4.17	4.14	3.57				
BaO	5.97	5.64	5.59	5.79				5.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.19	21.21	15.41	12.33	34.41	26.17	26.97	35.65
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	2.21	4.6	7.26				
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
SiO <sub>2</sub>					7.93	6.47	6.73	
GeO <sub>2</sub>								
SnO <sub>2</sub>								
TiO <sub>2</sub>								
ZrO <sub>2</sub>								
ZnO								
CdO								
PbO								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Cr (ppm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

{0027}

【表2】

ガラス組成表 2

試料番号	17	18	19	20	21	22	23	24
分子式								
Li <sub>2</sub> O								
Na <sub>2</sub> O								
K <sub>2</sub> O		25.85	25.18					30
Rb <sub>2</sub> O								
Cs <sub>2</sub> O	57.45	41.51	40.28					
BeO				25.39				
MgO	11.6	6.35	6.18					
CaO	30.96	24.83	24.14	40.63	64.2			
SrO								
BaO				6.21				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				24.37	27.97	16	13.5	18.5
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				3.39	7.82	32	22.5	
SiO <sub>2</sub>								
GeO <sub>2</sub>								
SnO <sub>2</sub>								
TiO <sub>2</sub>								51.5
ZrO <sub>2</sub>								
ZnO								
CdO						52		
PbO		1.46	4.22				61	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Cr (ppm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

{0028}

【表3】

ガラス組成表3

試料番号	25	26	27	28	29	30	31	32
分子式								
Li <sub>2</sub> O								
Na <sub>2</sub> O	39							
K <sub>2</sub> O		39						
Rb <sub>2</sub> O								
Cs <sub>2</sub> O			40			61	40	40
BeO								
MgO								
CaO								
SrO								
BaO				28	36			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	9	9.5	12	10	5	55	52
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
SiO <sub>2</sub>								
GeO <sub>2</sub>								
SnO <sub>2</sub>								
TiO <sub>2</sub>	51.5	52	50.5	60	54			
ZrO <sub>2</sub>								
ZnO								
CdO								
PbO								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						34	5	
Cr (ppm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

[0029]

【表4】

## ガラス組成表 4

試料番号	33	34	35	36	37	38	39	40
分子式								
Li <sub>2</sub> O								
Na <sub>2</sub> O								
K <sub>2</sub> O								
Rb <sub>2</sub> O								
Cs <sub>2</sub> O	47.4	40	40					
BeO								
MgO					8	8	8	8
CaO					59	52	55	52
SrO								
BaO				27.5		7	7	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.5	38.5	10	11	26	26	24	13
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
SiO <sub>2</sub>								7
GeO <sub>2</sub>					7	7		
SnO <sub>2</sub>							6	
TiO <sub>2</sub>								
ZrO <sub>2</sub>			50	61.5				
ZnO								
CdO								
PbO								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.1	21.5						
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Cr (ppm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

[0030]

【表5】



## ガラス組成表 5

試料番号	41	42	43					
分子式								
Li <sub>2</sub> O								
Na <sub>2</sub> O								
K <sub>2</sub> O								
Rb <sub>2</sub> O								
Cs <sub>2</sub> O								
BeO								
MgO	8	8	8					
CaO	52	52	52					
SrO								
BaO	7	7	7					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	13	20					
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	13	6					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
SiO <sub>2</sub>	7	7	7					
GeO <sub>2</sub>								
SnO <sub>2</sub>								
TiO <sub>2</sub>								
ZrO <sub>2</sub>								
ZnO								
CdO								
PbO								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Cr (ppm)	1500	1500	1500					

【0031】

\* \* 【表6】

表6

Cr含有量	発光スペクトル (発振波長) (μm)	中心波長 (μm)
0		
500	1.1~1.7	1.41
1000	1.1~1.7	1.41
1500	1.1~1.7	1.41
2000	1.1~1.7	1.41
2500	1.1~1.7	1.40
3000	1.1~1.7	1.40

【0032】

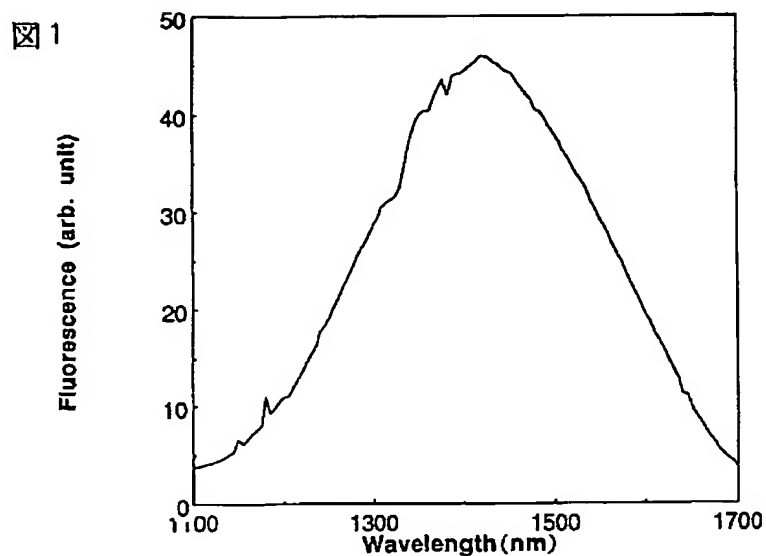
組成物を用いたレーザあるいは光増幅器を構成すれば、  
【発明の効果】以上、説明したように、本発明のガラス 50 通信波長領域を全てカバーできる、これまでにない画期

的なレーザあるいは光増幅器が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の試料番号14のガラス組成物の発光スペクトルを示す図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 阪本 匡  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 須藤 昭一  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内